

Cort. v. S. 418,301

第3部門第3区分

特表平7-504219

(43)公表日 平成7年(1995)5月11日

(51) Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I
C 08 G 63/02	NMC	7107-4 J	
C 08 L 67/00	L NZ	8933-4 J	
C 09 D 167/00	P KU	8933-4 J	
C 09 J 167/00	J FU	8933-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁)

(21)出願番号	特願平5-514755
(86) (22)出願日	平成5年(1993)2月24日
(85)翻訳文提出日	平成6年(1994)8月26日
(86)国際出願番号	PCT/SE93/00148
(87)国際公開番号	WO93/17060
(87)国際公開日	平成5年(1993)9月2日
(31)優先権主張番号	9200564-4
(32)優先日	1992年2月26日
(33)優先権主張国	スウェーデン(S E)

(71)出願人	ペルストルプ アーベー スエーデン国 エス-284 80 ペルスト ルプ (番地なし)
(72)発明者	ヒュウルト, アンデルス スエーデン国 エス-183 44 テビュー アンビュツツベーゲン 3・セー
(72)発明者	マールムストリヨム, エーバ スエーデン国 エス-124 73 バンドハ ーゲン ピントロサーガタン 13
(74)代理人	弁理士 田中 浩 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】樹枝状高分子及びその生成方法とその使用法

(57)【要約】

この発明は、ポリエステル型の樹枝状高分子に関するものである。この高分子は、1つ或いはそれ以上の反応基(A)を有する開始剤分子又は開始剤ポリマを中央にして構成され、この反応基(A)は、最初の樹木構造の形成時に、2つの反応基(A)及び(B)を有する単量体の連鎖延長剤の反応基(B)に結合される。この樹木構造は伸長の可能性を有し、かつ、単量体連鎖延長剤の反応基(A)と(B)とを結合させて単量体連鎖延長剤の別の分子を付けることにより開始剤分子又は開始剤ポリマから更に枝分かれさせることが出来、更に、連鎖停止剤との反応により伸長可能である。また、この発明は、樹枝状高分子の生成方法及びこのような高分子の使用法も包含している。

## 請求の範囲

1. 1つ或いはそれ以上の反応基(A)を有し、この反応基(A)が最初の樹木構造の形成時に2つの反応基(A)及び(B)を有する单量体の連鎖延長剤の反応基(B)に結合される開始剤分子又は開始剤ポリマを中心にして構成され、この樹木構造は、連鎖延長剤の上記反応基(A)と(B)とを結合させて单量体連鎖延長剤の別の分子を付けることにより開始剤分子又は開始剤ポリマから延長させることが出来るとともに更に枝分かれさせることが可能であり、また、連鎖停止剤と反応させることにより更に延長させができるものである樹枝状高分子であって、特徴として、上記反応基が、ヒドロキシル基(A)とカルボキシル基(B)のそれそれからなり、かつ、上記連鎖延長剤が少なくとも1つのカルボキシル基(B)と少なくとも2つのヒドロキシル基(A)又はヒドロキシアルキル置換されたヒドロキシル基(A)を有するものである、樹枝状高分子。

2. 上記中央になる開始剤分子又は開始剤ポリマが、

- a) 脂肪族ジオール、脂環式ジオール、又は芳香族ジオール
- b) トリオール
- c) テトラオール
- d) ソルビトール及びマンニトール等の糖アルコール
- e) アンヒドロエンヌアーハブチトール又はジベンタエリトリトール
- f)  $\alpha$ -メチルグルコシド等の $\alpha$ -アルキルグルコシド
- g) 一官能性アルコール
- h) 分子量が多くとも8000であり、かつ、アルキレンオキシド

プロピオン酸からなることを特徴とする、請求項1乃至5のいずれか1つに記載の樹枝状高分子。

7. 上記高分子が、以下の項目、即ち、

- a) 一価の飽和カルボン酸又は飽和脂肪酸、或いは、その無水物
- b) 不飽和脂肪酸
- c) 一価の不飽和カルボン酸
- d) ジイソシアネート又はそのオリゴマ
- e) d)項記載の化合物を用いて生成した反応生成物からなるアダクト
- f) 二価又は多価カルボン酸又はその無水物
- g) f)項記載の化合物を用いて生成した反応生成物からなるアダクト
- h) 安息香酸及びパラ-ヒドロキシ、ブチル安息香酸等の一価の芳香族カルボン酸
- i) 1-クロロ-2,3-エボキシプロパン及び1,4-ジクロロ-2,3-エボキシブタン等のエビハロヒドリン
- j) 一価カルボン酸又は脂肪酸であって、1~24個の炭素原子を有する被のグリシジルエステル
- k) エボキシ化大豆脂肪酸等の、3~24個の炭素原子を有する不飽和脂肪酸のエボキシド

のうち1つ又はそれ以上のものから選択された連鎖停止剤を含むことを特徴とする、請求項1乃至6のいずれか1つに記載の樹枝状高分子。

8. 上記連鎖停止剤が、ラウリン酸、アマニ脂肪酸、大豆脂肪酸、タル油脂肪酸、脱水ヒマシ脂肪酸、カプリン酸、カプリル酸、トリメ

或いはその誘導体と、上記a)~g)のいずれかの項から選択されたいずれかのアルコールの1つ又はそれ以上のヒドロキシル基と反応させることにより生成されるアルコキシル化ポリマー

であることを特徴とする、請求項1に記載の樹枝状高分子。

3. 上記連鎖延長剤が、

- a) 少なくとも2つのヒドロキシル基を有する一価カルボン酸
- b) 1つ又はそれ以上のヒドロキシル基がヒドロキシアルキル置換されている少なくとも2つのヒドロキシル基を有する一価カルボン酸であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の樹枝状高分子。

4. 上記開始剤分子が、ジトリメチロールプロパン、ジトリメチロールエタン、ジベンタエリトリトール、ベンタエリトリトール、アルコキシ化ベンタエリトリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、アルコキシ化トリメチロールプロパン、グリセロール、ネオベンチルグリコール、ジメチロールプロパン、又は、1,3-ジオキサン-5,5-ジメタノールであることを特徴とする、請求項1乃至3のいずれか1つに記載の樹枝状高分子。

5. 上記連鎖延長剤が、ジメチロールプロピオン酸、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(ヒドロキシメチル)-2-蔥酸、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリス(ヒドロキシメチル)-2-蔥酸、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(ヒドロキシ)-2-プロピオン酸、及び/又は、3,5-ジヒドロキシ安息香酸であることを特徴とする、請求項1乃至4のいずれか1つに記載の樹枝状高分子。

6. 上記開始剤分子が、ジトリメチロールプロパン、トリメチロールプロパン、エトキシ化ベンタエリトリトール、ベンタエリトリトール又はグリセロールであり、かつ、上記連鎖延長剤がジメチロール

テロールプロパンジアリルエーテルマレート、メタクリル酸、又は、アクリル酸であることを特徴とする、請求項1乃至7のいずれか1つに記載の樹枝状高分子。

9. 請求項1乃至8のいずれか1つに記載の樹枝状高分子の生成方法であって、特徴として、1つ又はそれ以上のヒドロキシル基を含んでいる開始剤分子或いは開始剤ポリマを、0~300℃の温度、好ましくは100~250℃の温度にて、1つのカルボキシル基と少なくとも2つのヒドロキシル基又はヒドロキシアルキル置換されたヒドロキシル基と有する連鎖延長剤と反応させ、その反応後、隨意選択的に、得られた生成物を連鎖停止剤と反応させる、樹枝状高分子の生成方法。

10. 上記開始剤分子又は開始剤ポリマに起因するヒドロキシル基のモル当たりの使用される連鎖延長剤のモル数に関するモル比が、1:1~2000:1の範囲、好ましくは1:1~1100:1の範囲であることを特徴とする、請求項8に記載の方法。

11. 上記反応中に生成する水が、反応器への不活性ガスの注入、共沸蒸留、減圧蒸留等により除去されることを特徴とする、請求項9又は10に記載の方法。

12. 上記水の除去が通常的に行われることを特徴とする、請求項11に記載の方法。

13. 上記反応が、少なくとも1つの通常のエステル化触媒の存在下で行われることを特徴とする、請求項9乃至12のいずれか1つに記載の方法。

14. 上記触媒が、

- a) ナフタレンスルホン酸、パラ-トルエンスルホン酸、メタンス

ルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、硫酸、或いは、硫酸等のプレンステッド酸

b) B F<sub>3</sub>、A I C I<sub>4</sub>、S n C I<sub>4</sub> 等のルイス酸

c) テトラブチルチタネートのようなチタネート

d) 亜鉛粉末或いは有機亜鉛化合物

e) 鋼粉末或いは有機鋼化合物

であることを特徴とする、請求項1-3に記載の方法。

15. 上記中央の開始剤分子又は開始剤ポリマーが、

a) 酯肪族ジオール、脂環式ジオール、又は芳香族ジオール

b) トリオール

c) テトラオール

d) ソルビトール及びマンニトール等の糖アルコール

e) アンヒドロエンキアーヘプチトール又はジベンタエリトリトル

f) 2-メチルグルコシド等の2-アルキルグルコシド

g) 一官能性アルコール

h) 分子量が多くとも8000であり、かつ、アルキレンオキシド或いはその導体と、a)～g)の項から選択されたいずれかのアルコールの1つ又はそれ以上のヒドロキシル基とを反応させることにより生成されるアルコキシル化ポリマー

であることを特徴とする、請求項1乃至11のいずれか1つに記載の方法。

16. 上記連鎖延長剤が、

a) 少なくとも2つのヒドロキシル基を有する一価カルボン酸

b) 1つ又はそれ以上のヒドロキシル基がヒドロキシアルキル置換

d) ジイソシアネート又はそのオリゴマ

e) d)項記載の化合物を用いて生成した反応生成物からなるアグロト

f) 二価又は多価カルボン酸又はその無水物

g) f)項記載の化合物を用いて生成した反応生成物からなるアグロト

h) 安息香酸及びパラ-tert-ブチル安息香酸等の一価の芳香族カルボン酸

i) 1-クロロ-2,3-エボキシプロパン及び1,4-ジクロロ-2,3-エボキシブタン等のエビハロヒドリン

j) 一価カルボン酸又は脂肪酸であって、1～24個の炭素原子を有する既のグリシジルエスチル

k) エボキシ化大豆脂肪酸等の、3～24個の炭素原子を有する不飽和脂肪酸のエボキシド

のうちの1つ又はそれ以上のものから選択された化合物からなることを特徴とする、請求項9乃至19のいずれか1つに記載の方法。

21. 上記連鎖停止剤が、ラウリン酸、アマニ脂肪酸、大豆脂肪酸、タル油脂肪酸、脱水ヒマシ脂肪酸、カプリン酸、カブリル酸、トリメチロールプロパンジアリルエーテルマレエート、メタクリル酸、又は、アクリル酸であることを特徴とする、請求項20に記載の方法。

22. 請求項1乃至8のいずれか1つに記載の樹枝状高分子を、アルキド樹脂、アルキド樹脂エマルション、飽和ポリエスチル、不飽和ポリエスチル、エボキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレタンフォーム及びエラストマ、放射線硬化用のバインダ、塗料用材料、接着剤、合成潤滑油、マイクロリトグラフ用塗料、粉末

されている少なくとも2つのヒドロキシル基を有する一価カルボン酸であることを特徴とする、請求項9乃至15のいずれか1つに記載の方法。

17. 上記開始剤分子が、ジトリメチロールプロパン、ジトリメチロールエタン、ジベンタエリトリトル、ベンタエリトリトル、アルコキシル化ベンタエリトリトル、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、アルコキシル化トリメチロールプロパン、グリセロール、オオベンナルグリコール、ジメチロールプロパン、又は、1,3-ジオキサン-5,5-ジメタノールであることを特徴とする、請求項1乃至16のいずれか1つに記載の方法。

18. 上記連鎖延長剤が、ジメチロールプロピオン酸、a, a-ビス(ヒドロキシメチル)-脂肪酸、a, a, a-トリス(ヒドロキシメチル)-脂肪酸、a, a-ビス(ヒドロキシメチル)-官能酸、a, a-ビス(ヒドロキシ)-ブロピオニ酸、及び/又は、3,5-ジヒドロキシ安息香酸であることを特徴とする、請求項9乃至17のいずれか1つに記載の方法。

19. 上記開始剤分子が、ジトリメチロールプロパン、トリメチロールプロパン、エトキシル化ベンタエリトリトル、ベンタエリトリトル又はグリヤロールであり、かつ、上記連鎖延長剤がジメチロールプロピオニ酸からなることを特徴とする、請求項9乃至18のいずれか1つに記載の方法。

20. 上記連鎖停止剤が、以下の項目、即ち、

a) 一価の飽和カルボン酸又は飽和脂肪酸、或いは、その無水物

b) 不飽和脂肪酸

c) 一価の不饱和カルボン酸

系用のバインダ、アミノ樹脂、ガラス又はアラミド又はカーボン/グラファイト繊維で強化された複合材料、及び、ユリアーホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂又はフェノール-ホルムアルデヒド樹脂に基づく成形材料に、構成成分として使用する方法。

## 樹枝状高分子及びその生成方法とその使用法

この発明は、1つ或いはそれ以上の反応基(A)を有する開始剤分子又は開始剤ポリマを中央にして構成された、樹枝状高分子に関するものである。この反応基(A)は、最初の樹木構造の形成時に、2つの反応基(A)及び(B)を有する单量体の連鎖延長剤の反応基(B)に結合される。この樹木構造は伸長の可能性を有し、かつ、单量体連鎖延長剤の反応基(A)と(B)とを結合させて单量体連鎖延長剤の別の分子を付けることにより開始剤分子又は開始剤ポリマから更に枝分かれさせることが出来る。また、樹木構造は連鎖停止剤との反応により更に伸長可能である。

また、この発明は、樹枝状高分子の生成(preparation)方法及びこのような高分子の使用法も包含している。

種々の樹枝状高分子、所謂デンドリマー(dendrimer)については、タマリア(Tamaiia)氏他により「Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 29」(1990年)の138~175頁に記載されている。この高分子は、樹木構造を有している。

上記の刊行物には、デンドリマー型のポリアミドアミンの生成が開示されているが、そこに記載されている生成物はこの発明のものとは全く異なるものである。開始剤分子としてNH<sub>2</sub>が使用され、連鎖延長剤としてメチルアクリレート及びエチレンジアミンが使用されている。得られた高分子はNH<sub>2</sub>を末端基としている。このプロセスによると、

別の例は、所謂、従来のポリエスチルである。これらは、基本的に上記の構造式と同様に構成されているが、R<sub>1</sub>が一価の飽和族のアルキル部分であることと、連鎖中のアルコール部分の樹枝がエチル化されていないこと、即ち、ポリエスチルに未反応のヒドロキシル基が含まれていることが異なっている。この未反応のヒドロキシル基と例えばメラミン樹脂等とを架橋することにより硬化が行われる。この場合にも、使用可能なラッカを得るために、溶媒で粘度を低下させることが強く望まれている。

この発明によれば、上記の欠点が全く予想外に回避され、かつ、デンドリマー型の多分歧性高分子が生成された。この発明による樹枝状高分子は、1つ又はそれ以上の反応基(A)を有する開始剤分子或いは開始剤ポリマを中央にして構成されており、この反応基(A)は、最初の樹木構造の形成時に、2つの反応基(A)及び(B)を有する单量体連鎖延長剤の反応基(B)に結合される。この樹木構造は伸長の可能性を有し、かつ、单量体連鎖延長剤の別の分子を付けることによって、開始剤分子又は開始剤ポリマから更に枝分かれさせることが出来る。また、樹木構造は連鎖停止剤との反応により更に伸長可能である。この高分子は、反応基がヒドロキシル基(A)とカルボキシル基(B)のそれぞれからなり、また、連鎖延長剤が少なくとも1つのカルボキシル基(B)及び少なくとも2つのヒドロキシル基(A)或いはヒドロキシアルキル置換されたヒドロキシル基(A)を有することを特徴としている。

アルキド樹脂がこの発明に従ってデンドリマーとして構成されると、良好な性能特性を与えるに要するだけの高い分子量を有し、かつ、溶

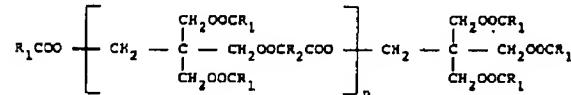
連鎖停止剤は使用されていない。

しかし、本願発明は、ポリエスチル型の樹枝状、即ち、多分歧性の高分子に関するものである。

通常のポリエスチルはよく知られており、長年にわたって製造されてきた。これらは、多くの良好な性質を有するが、これまで不可避であると考えられてきた幾つかの欠点も有している。

アルキド樹脂は、簡便的価値が非常に大きいポリエスチル類の代表例である。アルキド樹脂は、通常、塗料のバインダ成分として使用される。

アルキド樹脂の構成は、以下の構造式により示すことが出来る。



ここで、R<sub>1</sub>は、空気中の酸素との反応性を有し、それによってこのポリエスチルに風乾性を有するような種類の不飽和脂防酸のアルキル部分である。

R<sub>2</sub>は、二価カルボン酸のアルキル又はアリール部分である。

nは平均重合度である。

アルキド樹脂は、大抵の場合、高分子であり、上記のような簡単な式では示すことの出来ない、広範な多分散度を有するランダムに枝分かれした化合物である。このため、アルキド樹脂は非常に高い粘度を有するので、利用できるように粘度を低くするには大量の溶媒を添加しなければならない。

然しながら又は非常に少量の溶媒を添加するだけで使用可能となるほど粘度の低いアルキド樹脂が得られる。分子量が非常に大きいにもかかわらず、室温で液体であるアルキド樹脂を生成(prepare)できる。このようなアルキド樹脂は、非常に容易に水中で乳化される。不飽和脂防酸やその他の自動酸化により乾燥する化合物を連鎖停止剤として使用する場合には、風乾後、十分に固いフィルムが得られる。以上により、この発明が環境的な観点からみて顯著な利点を示すのは当然である。

中央の開始剤分子又は開始剤ポリマは、直ちに次のものから構成することが出来る。

- a) 酚酸ジオール、脂環式ジオール、又は芳香族ジオール
- b) トリオール
- c) テトラオール
- d) ソルビトール及びマンニトール等の糖アルコール
- e) アンヒドロエンヌアーヘブトール又はジベンタエリトリトル
- f) α-メチルグルコシド等のα-アルキルグルコシド
- g) 一官能性のアルコール
- h) 分子量が多くとも8000であり、かつ、アルキレンオキシド或いはその誘導体と、上記a)~g)の項のうちのいずれかから選択されたいずれかのアルコールの1つ又はそれ以上のヒドロキシル基とを反応させることにより生成されるアルコキシル化ポリマー

上記h)項において開示されたジオールは、幾つかの異なる種類のものとすることが出来る。すなわち、以下の式を有する直鎖状のものとすることが出来る。

$\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  ここで、 $n = 2 \sim 18$  である。

上記の種類のジオールとしては、例えば、1, 3-ブロバンジオール、1, 2-エタンジオール、1, 4-ブタジオール、1, 5-ペントジオール、1, 6-ヘキサンジオール、及び、ポリテトラヒドロフランがある。

また、これらのジオールは、例えば、ジメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、2-ブロビル-2-メチル-1, 3-ブロバンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-ブロバンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-ブロバンジオール、2, 2, 4-トリメチルベンタ-1, 3-ジオール、トリメチルヘキサン-1, 6-ジオール、2-メチル-1, 3-ブロバンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、オリエチレングリコール、ジブロビレングリコール、トリブロビレングリコール、及び、ポリブロビレングリコールのように、複数かかれしているものでもよい。(即ち、直鎖状でないものでも单量体でないものでもよい。)

更に、シクロヘキサンジメタノール、及び、例えば1, 3-ジオキサン-5, 5-ジメタノールのようなベンタエリトリトルの環状ホルマール等の脂環式ジオールを用意することが出来る。

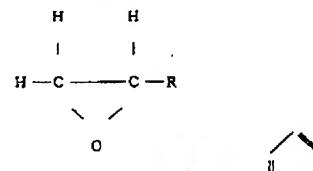
また更に、例えば、1, 4-キシリレングリコール及び1-フェニル-1, 2-エタンジオールのような芳香族ジオールだけでなく、多官能性のフェノール類化合物とアルキレンオキシド又はその誘導体との反応生成物も使用できる。適切なフェノール類化合物の例としては、ビスフェノールA、ヒドロキノン及びレゾルシノールがある。

また、例えば、ネオペンチル-ヒドロキシビバレート(ネオペンチ

ルグリコールのヒドロキシビリジン酸エチル)のようなエステル型のジオールも、適切なジオールである。

1, 2-ジオールにかわる物質として、対応する1, 2-エボキシド或いはエーテルオキシドが使用できる。

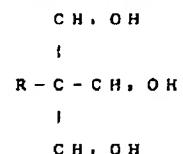
1, 2-エボキシドに対する一般式は、次のように与えられる。



ここで、Rは、H,  $\text{CH}_3$ , ...  $\text{C}_6\text{H}_4$ 或いは、であり、 $n \leq 2$  である。

このような化合物の例として、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド及びステレンオキシドがある。

次項(6)に記載されるトリオールは、ジオールと同様に、様々な種類のものから構成されている。一般式は以下である。



ここで、Rは  $\text{C}_6\text{H}_4$  であり、 $n \leq 2$  である。

Rは、直鎖型又は枝葉型のアルキル部分とすることが出来る。この種のトリオールの例としては、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリメチロールブタン、3, 5, 6-トリメチル-2,

2-ジヒドロキシメチルヘキサン-1-オールがある。

適切なトリオールの別の種類としては、例えば、グリセロール及び1, 2, 6-ヘキサントリオールのような、第1ヒドロキシル基及び第2ヒドロキシル基の2種類のヒドロキシル基を有するものがある。また、脂環式トリオール及び芳香族トリオール、及び/又は、アルキレンオキシド又はその誘導体との対応するアグクト(付加反応による生成物)を使用することもできる。

上記の項(c)に記載のテトラオールには、例えば、ベンタエリトリトル、ジトリメチロールプロパン、ジグリセロール、及び、ジトリメチロールエタンを含めることが出来る。また、脂環式テトラオール及び芳香族テトラオールだけでなくアルキレンオキシド又はその誘導体との対応するアグクトを使用することもできる。

この発明により使用される遮蔽延長剤は、次のものから適切に構成することが出来る。

a) 少なくとも2つのヒドロキシル基を有する一価カルボン酸  
b) 1つ又はそれ以上のヒドロキシル基がヒドロキシアルキル置換されている少なくとも2つのヒドロキシル基を有する一価カルボン酸  
この遮蔽延長剤は、a, a-ビス(ヒドロキシメチル)-ブロピオニ酸(ジメチロールブロピオニ酸)、a, a-ビス(ヒドロキシメチル)-脂肪酸、a, a, a-トリス(ヒドロキシメチル)-脂肪酸、a, a-ビス(ヒドロキシメチル)-吉草酸、a, a-ビス(ヒドロキシ-ブロピオニ酸)、又は、フェニル環に直接付いた側鎖のヒドロキシ基(フェノール性ヒドロキシル基)を少なくとも2つ有している、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸等の2-フェニルカルボン酸から構成することが出来る。

また、上記の他の、ヒドロキシル基の1つ又はそれ以上がヒドロキシアルキル置換されている形のものも、遮蔽延長剤として使用することが出来る。

この樹枝状高分子は、ある場合には遮蔽停止剤を含むこともある。この遮蔽停止剤は、以下の項のうちの1つ又はそれ以上からの化合物の中から選択できる。

- a) 一価の飽和カルボン酸又は飽和脂肪酸、或いは、その無水物
- b) 不飽和脂肪酸
- c) 一価の不飽和カルボン酸
- d) ジイソシアネート又はそのオリゴマ
- e) d) 項記載の化合物を用いて生成した反応生成物からなるアグクト
- f) 二価又は多価カルボン酸又はその無水物
- g) f) 項記載の化合物を用いて生成した反応生成物からなるアグクト
- h) 安息香酸及びバラーリヒドリ、ブチル安息香酸等の一価の芳香族カルボン酸
- i) 1-クロロ-2, 3-エボキシプロパン及び1, 4-ジクロロ-2, 3-エボキシブタン等のエビハロヒドリン
- j) 一価カルボン酸又は脂肪酸であって、1~24個の炭素原子を有する酸のグリシジルエステル
- k) エボキシ化大豆脂肪酸等の、3~24個の炭素原子を有する不飽和脂肪酸のエボキシド

当然のことながら、高分子鎖の末端のヒドロキシル基は、多かれ少なかれ、遮蔽停止剤と反応させることが出来る。遮蔽停止剤の使用及

び選択において重要な点は、例えば、生成される高分子の所望特性により決まる。

選択停止剤の選択は、高分子の特性の調整に関して特に重要である。ある特定の使用分野に対してはある所定の選択停止剤を用いるが、それとは別の使用分野についてでは、また別の選択停止剤を用いる。

上記 a) 項記載の一例の飽和カルボン酸又は脂肪酸からなる選択停止剤は、次の一般式で表される。



ここで、Rは、C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>であり、nは3-2である。

上記のカルボン酸又は脂肪酸は、直鎖型でも分枝型でもよく、また、酸として、或いは、使用可能な場合は無水物として用いることが出来る。例としては、酢酸、プロピオン酸、乳酸、吉草酸、イソ酪酸、トリメチル酢酸、カプロン酸、カブリル酸、ヘプタン酸、カブリノ酸、ペラルゴン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、バルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロテン酸、モンタン酸、イソステアリン酸、イソノナン酸、及び、2-エチルヘキサン酸がある。

上記のb) 項によれば、選択停止剤は、例えば、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸、リノレン酸、エルカ酸、大豆脂肪酸、アマニ脂肪酸、脱水ヒマシ脂肪酸、タル油脂肪酸、キリ油脂肪酸、ひまわり脂肪酸、及び、サフラワ脂肪酸等の、不飽和脂肪酸であってもよい。

また、上記のc) 項によれば、選択停止剤として一例の不飽和カルボン酸を使用することも出来る。このような酸の例としては、アクリル酸及びメタクリル酸がある。

上記のd) 項は、選択停止剤として、ジイソシアネート及びそのオリゴマを使用することに関するものである。この項に属する化合物と

しては、トルエン-2, 4-ジイソシアネート、トルエン-2, 6-ジイソシアネート、ジフェニルメタングイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロジンジイソシアネート、1, 4-ジイソシアネートジクロヘキシルメタン、1, 5-ジイソシアネートナフタレン、1, 4-フェニレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、1-イソシアネート-3, 3, 5-トライメチル-5-イソシアネートメチル-シクロヘキサン、1, 4-ジイソシアネートシクロヘキサン、1, 3-ジイソシアネートベンゼン、及び、1, 4-ジイソシアネートベンゼンを例示することが出来る。

更に、e) 項によれば、上記のd) 項の構成成分を用いて生成した反応生成物から生成されたアダクトを選択停止剤として使用できる。この種の選択停止剤は、例えは、ヒドロキシエチルアクリレート及びヒドロキシプロピルアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリトリルジアクリレート、ペンタエリトリルトリオラクリレート、及び、アルコキシ化トリメチロールプロパン及びペンタエリトリールのそれぞれ対応するアクリレートとのアダクトがある。別の例としては、トリメチロールプロパンジアリルエーテル及びペンタエリトリルトリオラリルエーテル等のヒドロキシ置換されたアリルエーテルとのアダクトがある。

また、上記f) 項に開示されているような、多価カルボン酸及び/又は対応する無水物も、選択停止剤として適しており、その例としては、無水マレイン酸、フマル酸、無水オルトフタル酸、チレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、チトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、琥珀酸、及び、トリメリット酸無水物を挙げることが出来る。

上記g) 項によれば、f) 項の構成成分を用いて生成した反応生成物から生成されたアダクトを、選択停止剤として使用することが出来る。その例としては、とりわけ、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリトリルトリオラリルエーテル及びグリセロールモノアリルエーテルのアダクト等の、ヒドロキシ置換されたアリルエーテルのアダクトがある。

上記h) 項に開示されているようなエビハロヒドリンは、選択停止剤として適切に使用可能である。従って、エポキシ官能樹枝状高分子を生成することが出来る。

上記i) 項によれば、1~24個の炭素原子を有する酸であって一価カルボン酸又は脂肪酸の不飽和部分のグリシジルエステルが、選択停止剤として使用できる。化合物の例として、1, 2-エポキシ-3-アリルオキシプロパン、1-アリルオキシ-2, 3-エポキシプロパン、1, 2-エポキシ-3-フェノキシプロパン、及び、1-グリシジルオキシ-2-エチルヘキサンのような化合物もある。

また、エポキシ官能デンドリマは、例えは、脂肪酸の不飽和部分のようない停止反応後のデンドリマに含まれている不飽和部分をエポキシ化することにより生成出来る。また、ビスフェノールAのグリシジルエーテル及びそのオリゴマのようなエポキシ化合物のアダクトを使用することも出来る。

また、この発明は、上記した樹枝状高分子の生成プロセスも含んでいます。このプロセスは、1つ又はそれ以上のヒドロキシル基を持つ、開始剤分子或いは開始剤ポリマを、0~300℃の温度、例えは50~280℃、好ましくは100~250℃の温度で、1つのカルボキ

シル基と少なくとも2つのヒドロキシル基又はヒドロキシアルキル置換されたヒドロキシル基とを有する選択延長剤と反応させることを特徴とするものである。その後、得られた反応生成物を、選択停止剤と反応させることも出来る。

開始剤分子又は開始剤ポリマに起因するヒドロキシル基のモル当たりの、使用される選択延長剤のモル数に関するモル比は、1:1から2000:1の範囲、好ましくは1:1から1100:1の範囲から適切に求めることが出来る。ある場合に、この比は1:1から500:1の範囲であり、例えは、1:1から100:1の範囲である。

この反応中に生成する水は、適切的に除去することが望ましい。適切な方法としては、例えは、反応容器への不活性ガスの注入、減圧蒸留、共沸蒸留等がある。

この反応は、触媒を全く使用せずに行うことが出来る。しかし、多くの場合、通常のエスチル化触媒が使用される。また、それは次の6の中から適切に選択される。

a) ナフタレンスルホン酸、パラ-トルエンスルホン酸、メタスルホン酸、トリフルオロメターンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、或いは、縮酸等のブレンステッド酸

b) B P<sub>2</sub>、A I C I<sub>2</sub>、S n C I<sub>2</sub> 等のルイス酸

c) テトラブチルチタネートのようなチタネート

d) 亜鉛粉末或いは有機亜鉛化合物

e) 錫粉末或いは有機錫化合物

この最初のステップは、酸触媒の存在下で行うことが望ましい。從って、必要であれば、得られた生成物を選択停止剤と反応させる前に中和してもよい。

この発明によるプロセスに使用する遮離延長剤及び開始剤分子又はポリマーは、上記したとおりである。

この発明によるプロセスに使用可能な遮離停止剤も、上記したとおりである。

この発明によるプロセスの好ましい実施例において、開始剤分子としては、ジトリメチロールプロパン、ジトリメチロールエタン、ジペンタエリトリトール、ベンタエリトリトール、アルコキシル化ベンタエリトリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、アルコキシル化トリメチロールプロパン、グリセロール、オオベンチルグリコール、ジメチロールプロパン、又は、1, 3-ジオキサン-5, 3-ジメタノール等がある。この好ましい実施例における遮離延長剤としては、ジメチロールプロピオン酸、α, α-ビス(ヒドロキシメチル)-1-酸、α, α-トリス(ヒドロキシメチル)酸、α, α-ビス(ヒドロキシメチル)-1-吉草酸、α, α-ビス(ヒドロキシ)プロピオン酸、又は、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸等がある。

この発明によるプロセスの特に好ましい実施例においては、開始剤分子としては、ジトリメチロールプロパン、トリメチロールプロパン、エトキシル化ベンタエリトリトール、ベンタエリトリトール、又は、グリセロールがあり、また、遮離延長剤としてはジメチロールプロピオン酸がある。

また、この発明は、上記による樹枝状高分子を、アルキド樹脂、アルキド樹脂エマルション、熱和ポリエスチル、不熱和ポリエスチル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレタンフォーム及びエラストマ、紫外光(UV)及び赤外光(IR)又は電子線(EB)により硬化を行う系等の放射線硬化系用のバインダ、樹脂

用材料、接着剤、合成潤滑油、マイクロリトグラフ用墨料、粉末系用のバインダ、アミノ樹脂、ガラス又はアラミド又はカーボン/グラファイト織物で強化された複合材料、及び、ユリアーホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂又はフェノール-ホルムアルデヒド樹脂を基材とした成形材料等の応用分野において、その構成成分として使用することに関するものである。

更に、この発明を以下の実施例を参照して説明する。これらの例のうち、例1～例12及び例15～例52は、この発明の範囲内における種々の樹枝状生成物の生成及び評価に関するものであるが、例13及び例14は、この発明の範囲外である従来生成物に関する比較実験である。

実施例により以下のことを示す。

例1～例7、例27～例30、及び例48： 種々の開始剤分子とジメチロールプロピオン酸に基づくポリエスチルの生成である。

例8～例12、例31～例34、例42及び例49： 上記例により生成されたポリエスチルと不熱和脂肪酸に基づくアルキド樹脂の生成である。

例13及び例14： 従来のアルキド樹脂の生成である。これらの例は比較実験であり、発明の範囲外である。

例15、例17、例22～例23、例25～例28、例43及び例47： 上記例による生成物を配合して作ったラッカとその評価である。

例16、例18、例37及び例38： 上記例により生成されたポリエスチルを、カプリシン酸とカプリル酸の混合物を用いて官能化したものである。

例19： 例20及び例21で使用することを目的とした中間生成物の生成である。

例20及び例21： とりわけ例19により生成した中間生成物に基づく不熱和ポリエスチルの生成である。

例24、例39及び例40： 上記例により生成された生成物に基づくアクリレートの生成である。

例35及び例36： 例29及び例30により生成されたアルキド樹脂に基づくアルキド樹脂エマルションの調製である。

例41及び例50： 例37及び例49による生成物に基づくエポキシ樹脂の生成である。

例51： 9段階(generation)樹枝状ポリエスチルの生成及び構造特性決定である。構造特性はマルクーホウインク定数により示す。

例52： ポリウレタン分散体の調製である。

上記例に関する評価結果は、以下の表1～表7に示す。

表1は、例1～例7における結果を示す。

表2は、例8～例14における結果を示す。

表3は、例20と例21における結果を示す。

表4は、例22と例23における結果を示す。

表5は、例24における結果を示す。

表6は、例39～例40における結果を示す。

表7は、例31～例36における結果を示す。

また、この発明について添付の図1及び図2により以下のことを図示する。

図1は、ジトリメチロールプロパンからなる開始剤分子とジメチ

ルプロピオン酸からなる遮離延長剤とを反応させて1, 5段階デンドリマが生成される様子を概略的に示すものである。この後、最終度歴ステップにおいてラウリン酸からなる遮離停止剤を加える。最初のステップは、触媒としてメタンスルホン酸を使用して行う。

図2は、4つのヒドロキシル基Aを有する開始剤分子と2つのヒドロキシル基A及び1つのカルボキシル基Bを有する遮離延長剤とを反応させて生成した2段階デンドリマの様子を概略的に示すものである。勿論、この反応は更に難易度があるため、分子鎖を更により多く枝分かれさせることが出来る。

## 例1

四頭の反応フラスコにスタート、アルゴン用の入口、温度計及び水分測用の冷却器を取り付け、これに、1.0モルのジトリメチロールプロパンを挿入した。温度を120℃に上げて、8.0モルのジメチロールプロピオニ酸を、0.12モルのパラ-トルエンスルホン酸と共に加えた。その後、温度を140℃に上げ、アルゴン流を反応フラスコ内に通して、生成した反応水が除去されるようにした。2時間後、8.0モルのラウリン酸を入れて、更に2時間反応を繰り返した。

得られたポリエステルの粘度は、23℃において1.0Pasであった。その他の性質は表1に示す。

## 例2

ラクリン酸を8.0モルではなく4.0モルにかえて挿入するとし、例1の方法を繰り返した。

得られたポリエステルの粘度は、23℃において1.037Pasであった。その他の性質は表1に示す。

## 例3

ラクリン酸を8.0モルではなく12.0モルにかえて挿入するとし、例1の方法を繰り返した。

得られたポリエステルの粘度は、23℃において1.5Pasであった。その他の性質は表1に示す。

## 例4

ジメチロールプロピオニ酸を8.0モルではなく4.0モルにかえ、かつ、ラウリン酸を8.0モルではなく5.33モルにかえて挿入するとし、例1の方法を繰り返した。

得られたポリエステルの粘度は、23℃において3.8Pasであ

った。その他の性質は表1に示す。

## 例5

ジメチロールプロピオニ酸を8.0モルではなく4.0モルにかえて挿入するとし、例1の方法を繰り返した。

得られたポリエステルの粘度は、23℃において0.73Pasであった。その他の性質は表1に示す。

## 例6

ジメチロールプロピオニ酸を8.0モルではなく12.0モルにかえ、かつ、ラウリン酸を8.0モルではなく10.67モルにかえて挿入するとし、例1の方法を繰り返した。

得られたポリエステルの粘度は、23℃において1.8.4Pasであった。その他の性質は表1に示す。

## 例7

ジメチロールプロピオニ酸を8.0モルではなく12.0モルにかえ、かつ、ラウリン酸を8.0モルではなく10.0モルにかえて挿入するとし、例1の方法を繰り返した。

得られたポリエステルの粘度は、23℃において2.8Pasであった。その他の性質は表1に示す。

## 例8

四頭の反応フラスコにスタート、窒素用の入口、温度計及び水分測用の冷却器を取り付け、これに、1.0モルのジトリメチロールプロパンを挿入した。温度を120℃に上げて、8.0モルのジメチロールプロピオニ酸を、10.7gのメタシスルホン酸と共に加えた。次いで、温度を140℃に上げて、水の蒸留が終わるまでそのまま保持した。次いで、30分間、1.5mmHgの減圧状態にしてから、メタシスルホン酸を中和するために4.3gのCa(OH)2を加えた。15分後、7.0モルの大豆脂肪酸と3重量%のキシレンを挿入した（キシレンの量は、全含有成分の小計について計算した）。温度を230℃に上げて、酸価が0.7mgKOH/gになるまでそのまま保持した。その後、1.5mmHgの減圧状態にしてキシレンを蒸発させた。

得られたアルキド樹脂は以下の性質を示した。

不揮発分	100%
粘度(23℃)	11.60 mPas
ガードナー色数	5
ヒドロキシル価	21 mgKOH/g
分子量 M <sub>n</sub>	3910 g/mole
分子量 M <sub>w</sub>	6780 g/mole
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> - H	1.7

## 例9

1.0.0モルの大豆脂肪酸の代わりに8.0モルの大豆脂肪酸と2.0モルの安息香酸と共に加えた。その後、温度を120℃に上げて、8.0モルのジメチロールプロピオニ酸を、10.7gのメタシスルホン酸と共に加えた。

得られたアルキド樹脂は以下の性質を示した。

不揮発分	100%
粘度(23℃)	29.50 mPas
ガードナー色数	6
ヒドロキシル価	32 mgKOH/g
酸価	2.8 mgKOH/g

## 例10

四頭の反応フラスコにスタート、窒素用の入口、温度計及び水分測

用の冷却器を取り付け、これに、1.0モルのジトリメチロールプロパンを挿入した。温度を120℃に上げて、4.0モルのジメチロールプロピオニ酸を、5.4gのメタシスルホン酸と共に加えた。次いで、温度を140℃に上げて、水の蒸留が終わるまでそのまま保持した。次いで、30分間、1.5mmHgの減圧状態にしてから、メタシスルホン酸を中和するために4.3gのCa(OH)2を加えた。15分後、7.0モルの大豆脂肪酸と3重量%のキシレンを挿入した（キシレンの量は、全含有成分の小計について計算した）。温度を230℃に上げて、酸価が0.7mgKOH/gになるまでそのまま保持した。その後、1.5mmHgの減圧状態にしてキシレンを蒸発させた。

得られたアルキド樹脂は以下の性質を示した。

不揮発分	100%
粘度(23℃)	6.20 mPas
ガードナー色数	5

## 例11

四頭の反応フラスコにスタート、窒素用の入口、温度計及び水分測用の冷却器を取り付け、これに、1.0モルのジトリメチロールプロパンを挿入した。温度を120℃に上げて、12.0モルのジメチロールプロピオニ酸を、18.0gのメタシスルホン酸と共に加えた。次いで、温度を140℃に上げて、水の蒸留が終わるまでそのまま保持した。次いで、30分間、1.5mmHgの減圧状態にしてから、メタシスルホン酸を中和するために12.9gのCa(OH)2を加えた。15分後、13.0モルの大豆脂肪酸と3重量%のキシレンを挿入した（キシレンの量は、全含有成分の小計について計算した）。温

度を230°Cに上げて、酸価が5.4mgKOH/gになるまでそのまま保持した。その後、15mmHgの減圧状態にしてキシレンを蒸発させた。

得られた生成物は以下の性質を示した。

不揮発分	100%
粘度(23°C)	2060mPa s
ガードナー色数	5

#### 例1-2

四頭の反応フラスコにスターラ、室温用の入口、温度計及び水分用の冷却器を取り付け、これに、1.0モルのトリメチロールプロパンを注入した。温度を120°Cに上げて、9.0モルのジメチロールプロピオニ酸を、12.0gのメタニスルホン酸と共に加えた。次いで、温度を140°Cに上げて、水の蒸留が終わるまでそのまま保持した。次いで、30分間、15mmHgの減圧状態にしてから、メタニスルホン酸を中和するために8.7gのCa(OH)2を加えた。1.5分後、1.0.0モルの大豆脂肪酸と3重量%のキシレンを注入した(キシレンの量は、全含有成分の小計について計算した)。温度を230°Cに上げて、酸価が7.3mgKOH/gになるまでそのまま保持した。その後、15mmHgの減圧状態にしてキシレンを蒸発させた。

得られた生成物は以下の性質を示した。

不揮発分	100%
粘度(23°C)	1180mPa s
ガードナー色数	6

#### 例1-3(比較実験)

注入した(キシレンの量は、全含有成分の小計について計算した)。その後、温度を240°Cに上げ、酸価が6.1mgKOH/gになるまでそのまま保持した。

得られた従来のアルキド樹脂をホワイトスピリットで希釈したところ、以下の性質を示した。

不揮発分	62.5%
粘度(23°C)	2880mPa s
ガードナー色数	6

表2に示す例1-1の結果と例1-4の結果を比較すると明らかなように、この発明によるアルキド樹脂(例1-1)は、硬化が速く進み、乾燥時間が短いという性質を呈している。

#### 例1-5

次に希す乾燥剤を、例8～例14による生成物に混合した。

ジルコニウム塩	0.25%
コバルト塩	0.06%
カルシウム塩	0.05%

この割合は、生成物の不揮発分に対して、そこに含まれる100%の金属分を基にして算出した。

更に、0.30%の量の度張り防止剤(エクスキン(Bxk310)2:オランダ国、セルフオーベー・フェー社(Servo B.V.)製)を加えた。

このようにして調製したラッカをガラスパネルに塗布した。

温度23±2°C及び相対湿度50±5%にて乾燥を行い、5時間後、8時間後、及び24時間後の硬さを、ケーニッヒ振り子(Köning Pendulum)を用いて記録した。標準は、4.5±5μm(乾

四頭の反応フラスコにスターラ、温度計、室温用の入口及び生成した反応水の分離のための水用トラップ(ディーン-スターク(Dean-Stark)装置)が設けられた冷却器を取り付け、これに、841.7gのイソクタル酸、116.3gのペンタエリトリトール、551.1gの大豆脂肪酸、及び3重量%のキシレンを注入した(キシレンの量は、全含有成分の小計について計算した)。温度を90分間で230°Cに上げて、酸価が5.0mgKOH/gになるまでそのまま保持した。その後、15mmHgの減圧状態にしてキシレンを蒸発させた。

得られた従来のアルキド樹脂は以下の性質を示した。

不揮発分	100%
粘度(23°C)	1900mPa s
ガードナー色数	6
ヒドロキシル値	4.2mgKOH/g

表2に示す例8の結果と例1-3の結果を比較すると明らかのように、この発明によるアルキド樹脂(例1-3)は、硬化が速く進み、乾燥時間が短いという性質を呈している。

#### 例1-4(比較実験)

四頭の反応フラスコにスターラ、温度計、室温用の入口及び反応水の分離のための水用トラップ(ディーン-スターク装置)が設けられた冷却器を取り付け、これに、841.7gの大豆油、207.6gのペンタエリトリトール及び0.015%のリサージを注入した。温度を240°Cに上げて、1部の反応混合物が3部のメタノールにに対して完全に溶けるまでそのまま保持した。次いで、温度を170°Cに下げ、351.3gのオーフタル酸無水物を3重量%のキシレンと共に

揮発)であった。

乾燥時間は、所謂ベッカーコラーレコーダー(Beck-Kollens-Recoorder)を用いて測定した。標準は、3.5±5μm(乾燥時)であった。

それらの結果を表2に示す。

#### 例1-6

四頭の反応フラスコにスターラ、室温用の入口、温度計及び水分用の冷却器を取り付け、これに、1.0モルのジトリメチロールプロパンを注入した。温度を120°Cに上げて、12.0モルのジメチロールプロピオニ酸を、18.0gのメタニスルホン酸と共に加えた。次いで、温度を140°Cに上げて、水の蒸留が終わるまでそのまま保持した。次いで、30分間、15mmHgの減圧状態にしてから、メタニスルホン酸を中和するために12.9gのCa(OH)2を加えた。1.5分後、カプリル酸とカプリン酸の混合物9.0モルを3重量%のキシレンと共に注入した(キシレンの量は、全含有成分の小計について計算した)。温度を210°Cに上げて、酸価が3.2mgKOH/gになるまでそのまま保持した。その後、15mmHgの減圧状態にしてキシレンを蒸発させた。

得られた生成物は以下の性質を示した。

不揮発分	100%
粘度(23°C)	68800mPa s
ガードナー色数	3~4
ヒドロキシル値	12.7mgKOH/g

#### 例1-7

例1-6により生成したアルキド樹脂を、ヘキサメトキシメチルメ

## 例 1-8

ミン樹脂と、これらの生成物が乾燥したものであるとして計算した 7.0 : 3.0 (アルキド樹脂 : メラミン樹脂) の重量比で混合した。この混合物を、キシレン / イソブタノール (重量比 8.0 : 2.0) で希釈して不揮発分を 8.0 % とし、p-トルエンスルホン酸を硬化触媒として加えた。

このようにして調製したラッカは、23 °C にて 5.80 MPa の粘度を有していた。

このラッカを、膜厚を 3.5 ± 5 μm (乾燥時) にしてガラスパネル上に塗布し、160 °C にて、10 分間、20 分間、及び、30 分間硬化させた。膜の硬さは、温度 23 ± 2 °C 及び相対温度 50 ± 5 % の条件下でケーニッヒ振り子を使用して求めた。

得られた結果は、以下のとおりである。

硬化時間 (160 °C) 振り子硬さ (ケーニッヒ秒)

1.0	6.7
2.0	7.0
3.0	7.0

## 例 1-8

組入するカブリル酸及びカブリノ酸の混合物を 9.0 モルではなく 13.0 モルにかえた例は例 1-6 による方法と同じ方法を用いて、合成潤滑油を調製した。

得られた生成物は以下の性質を示した。

不揮発分	9.0, 8.6
粘度 (23 °C)	9.400 MPa
酸価	2.6 mg KOH/g

/

シジアリルエーテルマレートを 6.0 モルではなく 9.0 モルに加えて添加するとし、例 2-0 の方法を繰り返した。

得られた物質の特性を表 3 に示す。

## 例 2-2

例 2-0 による樹脂 1.5 g を以下に示す量の開始剤と混合した。  
コバルトオクトエート (ブチルアセテート中 8 %) :

0.06540 g

N, N-ジメチルアニリン (ブチルアセテート中 10 %) :

0.00230 g

ベンゾイルペルオキシド (ブチルアセテート中 10 %) :

0.01980 g

tert. ブチルペルベンゾエート (ブチルアセテート中 5.0 %) :

0.03480 g

ヒドロキノン (ブチルアセテート中 2.5 %) :

0.00028 g

得られたラッカを、2.5 ± 5 μm (乾燥時) の膜厚でガラスパネル上に塗布した。この層を、室温における蒸発分離時間 10 分経過後、80 °C で 20 分間、30 分間、40 分間、50 分間及び 60 分間硬化させた。膜の硬さは、ケーニッヒ振り子を用いて測定した。

得られた特性を表 4 に示す。

## 例 2-3

例 2-1 による樹脂を 1.5 g 使用するとし、例 2-2 の方法を繰り返した。

得られた特性を表 4 に示す。

## 例 2-4

## 例 2-0

三重の反応フラスコに、1.0 モルのトリメチロールプロパンジアリルエーテルと 2.5 モルの無水マレイン酸と触媒として適量のパラ-トルエンスルホン酸を投入し、1.5 リットルのトルエンに溶解させた。攪拌しアルゴンバージ (argon purge) しながら温度を 70 °C に上げて、16 時間反応を継続させた。次いで、反応混合物を繰り返し蒸留水で洗浄し、過剰な無水マレイン酸を除去した。次いで、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させた。生成した中間生成物は以下の例 2-0 及び例 2-1 にて使用する。

## 例 2-1

四重の反応フラスコにスターラ、アルゴン用の入口、温度計及び水分散用の冷却器を取り付け、これに、1.0 モルのジトリメチロールプロパンを投入した。温度を 120 °C に上げて、8.0 モルのジメチロールプロピオニ酸を、15.0 g のメタンスルホン酸と共に加えた。その後、温度を 140 °C に上げ、生成した反応水を除去するためにアルゴン流を反応フラスコ内に通した。2 時間後、3.0 モルのラウリル酸を入れた。その後、更に 2 時間反応を継続させてから、温度を 120 °C に下げ、30 分間に 2 mmHg の減圧状態にした。触媒として適量のヒドロキノンと例 1-9 によるトリメチロールプロパンジアリルエーテルマレート 6.0 モルと共に加えた。反応を 8 時間継続させた後、樹脂を冷却した。

得られた物質の特性を表 3 に示す。

## 例 2-1

ラウリル酸を投入せず、かつ、例 1-9 によるトリメチロールプロバ

四重の反応フラスコにスターラ、ガス / 空気用の入口、温度計及び水用トラップ (ディーン - スターク装置) が設けられた冷却器を取り付け、これに、0.25 モルのジトリメチロールプロパンを投入した。温度を 120 °C に上げて、3.0 モルのジメチロールプロピオニ酸を、4.0 g のメタンスルホン酸と共に加えた。次いで、温度を 140 °C に上げ、生成した反応水を除去するためにアルゴン流を反応フラスコ内に通した。2 時間反応させた後、温度を 115 °C に下げ、アルゴンを空気で置換した。次に 5.0 モルのアクリル酸、770.0 g のトルエン、1.1 g のメチルヒドロキノン及び 0.11 g のニトロベンゼンを投入し、温度を上げて還流した。生成した反応水は、共沸蒸留により除去された。反応混合物は、20 時間後、過剰の反応水を集めめたのち、室温まで冷却した。

室温にされた反応混合物は、得られたアクリレートオリゴマの精製を行うために、溶媒剤としてトルエンを使用してシリカゲルと活性アルミニウムと共に充填したカラムに通した。

最後に、生成物中に少量の空気流を通しながら減圧下でトルエンを揮発させた。

## 例 2-5

例 2-4 によるアクリレートオリゴマを、単独のバインダとして、また、トリプロピレングリコールジアクリレートとの 5.0 : 5.0 (重量比) 混合物として、それぞれ紫外線硬化させた。3 % の量の光開始剤 (アーガキュア (Argacure) 184: スイス国、チバ・ガイギー社 (Ciba-Geigy) 製) を加えた。得られたラッカを、膜厚 3.0 ± 5 μm (乾燥時) でガラスパネルに塗布し、12.4 m / 分のベルト速度にて 2 つの UV ランプを使用して紫外線硬化させた。

膜の硬さはケーニッヒ振り子を用いて測定した。

得られた特性を表5に示す。

#### 例2-6

例2によるポリエスチルを、封筒式ジエボキシ樹脂（サイラキュア（Cyracure）UVR-6100、米国：ユニオン・カーバイド社（Union Carbide）製）と3.5:6.5の重量比で混和した。硬化触媒として、加熱したロードニウム塩を3部加えた。

得られたラッカを、膜厚2.5±5μmでガラスパネルに塗布し、120℃にて10分間硬化させた。膜の硬さをケーニッヒ振り子を用いて測定したところ、21.6ケーニッヒ秒であった。

#### 例2-7

四頭の反応フラスコにスタート、圧力計、冷却器及び受け器を取り付け、これに、0.85モル（3.08, 9g）のポリオールPP50（エトキシル化ベンタエリトリトール、スウェーデン国、ペルストルブ・ポリオールズ社（Perstorp Polyoils）製）と、0.005モル（0.45g）の硫酸を注入した。温度を140℃に上げて、3.42モル（4.60, 5g）のジメチロールプロピオニ酸を10分間で加えた。注入したジメチロールプロピオニ酸が完全に溶解して透明溶液となった時、3.0~4.0mmHgに減圧し、操作しながら、酸価が7.0mgKOH/gになるまで反応を4時間繼續させた。次に、この反応混合物に、6.84モル（9.21, 0g）のジメチロールプロピオニ酸と0.010モル（0.92g）の硫酸を15分間で加えた。透明溶液が得られた時、3.0~4.0mmHgの減圧状態にした。次いで、操作しながら反応を更に3時間繼續させた。その後測定した酸価は10.2mgKOH/gであった。

操作しながら反応を1時間繼續させた。その後、測定した酸価は28.0mgKOH/gであった。次に、この反応混合物に、9.6モル（12.95, 0g）のジメチロールプロピオニ酸と0.03モル（2.7g）の硫酸を20分間で加えた。注入したジメチロールプロピオニ酸が溶解して透明溶液になるとすぐに、3.0~4.0mmHgの減圧状態にした。その後、反応を更に2時間繼續させ、最終的に23.5mgKOH/gの酸価を得た。

生成したポリエスチルのヒドロキシル価は4.68mgKOH/gであり、ヒドロキシル価の理論値4.62mgKOH/gにはほぼ一致した。

#### 例3-0

例2-7と同様のものを取り付けた四頭の反応フラスコに、例2-7によるポリエスチル2.00, 0gと、24.5, 6g（1.82モル）のジメチロールプロピオニ酸と、0.24g（0.003モル）の硫酸とを注入した。温度を140℃に上げた。透明溶液が得られた時、3.0~4.0mmHgの減圧状態にした。反応を3時間繼續させた。その後、測定した酸価は6.7mgKOH/gであった。次に、この反応混合物に、49.1, 4g（3.65モル）のジメチロールプロピオニ酸と0.48g（0.006モル）の硫酸を加えた。注入したジメチロールプロピオニ酸が溶解して透明溶液になるとすぐに、3.0~4.0mmHgの減圧状態にした。操作しながら反応を更に7時間繼續させ、最終的に7.8mgKOH/gの酸価を得た。

#### 例3-1

例2-7と同様のものを取り付けた四頭の反応フラスコに、例2-7によるポリエスチル4.00, 0gと、9.38, 0g（3.29モル）のタル油脂肪酸と、0.30g（0.004モル）のCa(OH)<sub>2</sub>を

生成したポリエスチルのヒドロキシル価は4.93mgKOH/gであり、ヒドロキシル価の理論値5.01mgKOH/gにはほぼ一致した。

#### 例2-8

例2-7と同様のものを取り付けた四頭の反応フラスコに、0.40モル（144, 6g）のポリオールPP50（エトキシル化ベンタエリトリトール、スウェーデン国、ペルストルブ・ポリオールズ社製）と、3.21モル（43.2, 0g）のジメチロールプロピオニ酸と、0.005モル（0.45g）の硫酸とを注入した。温度を140℃に上げた。透明溶液が得られた時、3.0~4.0mmHgの減圧状態にした。操作しながら反応を3時間繼續させた。その後、測定した酸価は7.1mgKOH/gであった。次に、この反応混合物に、8.01モル（10.80, 0g）のジメチロールプロピオニ酸と0.01モル（1.08g）の硫酸を15分間で加えた。注入したジメチロールプロピオニ酸が溶解して透明溶液になるとすぐに、3.0~4.0mmHgの減圧状態にした。その後、操作しながら反応を更に4時間繼續させ、最終的に10.9mgKOH/gの酸価を得た。

生成したポリエスチルのヒドロキシル価は4.89mgKOH/gであり、ヒドロキシル価の理論値4.86mgKOH/gにはほぼ一致した。

#### 例2-9

例2-7と同様のものを取り付けた四頭の反応フラスコに、0.05モル（1.8, 1g）のポリオールPP50（エトキシル化ベンタエリトリトール、スウェーデン国、ペルストルブ・ポリオールズ社製）と、3.0モル（40.5, 0g）のジメチロールプロピオニ酸と、0.09モル（0.84g）の硫酸とを注入した。温度を140℃に上げた。透明溶液が得られた時、3.0~4.0mmHgの減圧状態にした。

操作しながら反応を1時間繼續させた。その後、測定した酸価は8.2mgKOH/gであった。次に、この反応混合物に、0.30gのCa(OH)<sub>2</sub>を加えた。その後、温度を230℃に上げ、3.0~4.0mmHgの減圧状態にした。3時間反応させた後、1.0gの量のエスチル化触媒（ファスカット（Fascat）4100：オランダ国、アトケム社（Attochem）製）を加えた。次に、操作しながら3.0~4.0mmHgの減圧状態下で、反応を更に1時間繼續させた。その後、測定した酸価は8.2mgKOH/gであった。最後に、懸滴粒子を除去するため、得られたアルキド樹脂を加圧下で通過した。

得られたアルキド樹脂は以下の性質を示した。

不揮発分	100%
粘度（23℃）	1800 mPa s
ガードナー色数	5~6

#### 例3-2

例2-7と同様のものを取り付けた四頭の反応フラスコに、例2-8によるポリエスチル2.20, 0gと、5.00, 4g（1.78モル）のタル油脂肪酸とを注入した。温度を140℃に上げた後、1.0gの量のCa(OH)<sub>2</sub>を加えた。その後、3.0~4.0mmHgの減圧状態にし、温度を230℃に上げた。操作しながら反応を7時間繼續させた。その後、測定した酸価は9.4mgKOH/gであった。最後に、懸滴粒子を除去するため、得られたアルキド樹脂を加圧下で通過した。

得られたアルキド樹脂は以下の性質を示した。

不揮発分	100%
粘度（23℃）	14000 mPa s

このアルキド樹脂をエタノールに溶解させたものは以下の性質を示

した。

不揮発分	85 %
粘度 (23°C)	1240 mPa s
ガードナー色数	5~6

#### 例3-3

例2-7と同様のものを取り付けた四頭の反応フラスコに、例2-9によるポリエステル220, 0 gと、492, 0 g (1, 73モル) のタル油相防歟とを挿入した。温度を140°Cに上げた後、1, 0 gの量のCa(OH)<sub>2</sub>を加えた。その後、30~40 mmHgの減圧状態にし、温度を230°Cに上げた。攪拌しながら反応を10時間継続させた。その後、測定した酸価は9, 5 mg KOH/gであった。最後に、懸滴粒子を除去するため、得られたアルキド樹脂を加圧下で通過した。

得られたアルキド樹脂は以下の性質を示した。

不揮発分	100 %
粘度 (23°C)	43500 mPa s

このアルキド樹脂をエタノールに溶解させたものは以下の性質を示した。

不揮発分	85 %
粘度 (23°C)	3000 mPa s
ガードナー色数	5~6

#### 例3-4

例2-7と同様のものを取り付けた四頭の反応フラスコに、例3-0によるポリエステル300, 0 gと、675, 7 g (2, 37モル) のタル油相防歟と、0, 5 gのエステル化触媒 (ファスカット4100

不揮発分	50 %
平均粒度	0, 37 μm

#### 例3-5

例3-5に記載の方法と同じ方法で例3-0によるアルキド樹脂を乳化させた。ただし、以下の2点を変えた。

- a) HLB値が17, 2である乳化剤を使用した。
- b) 8, 0 gの乳化剤を102, 0 gの水に溶解させた。

得られたアルキド樹脂エマルションは以下の性質を示した。

不揮発分	50 %
平均粒度	0, 41 μm

#### 例3-7

四頭の反応フラスコにスターラ、窒素用の入口、冷却器及び水用トラップ (ディーン-スターク装置)を取り付け、これに、例2-8によるポリエステル211, 8 gと、カプリン酸及びカプリル酸の混合物138, 4 g (0, 94モル) と、0, 21 g (0, 003モル) のCa(OH)<sub>2</sub>と、3, 0 gのキシレンを挿入した。温度を2時間で200°Cに上げた。攪拌しながら反応を6時間継続させた。その後、測定された酸価は9, 9 mg KOH/gであった。

得られた生成物は以下の性質を示した。

不揮発分	91 %
粘度 (23°C)	33600 mPa s
ヒドロキシル価	165 mg KOH/g

ヒドロキシル価 (測定値) 158 mg KOH/g

#### 例3-8

例3-7と同様のものを取り付けた四頭の反応フラスコに、例2-7

オランダ国、アトケム社製) と、0, 2 gのCa(OH)<sub>2</sub>を挿入した。温度を170°Cに上げた後、更に0, 1 gのCa(OH)<sub>2</sub>を加えた。その後、30~40 mmHgの減圧状態にして温度を230°Cに上げた。攪拌しながら反応を2時間継続させた。その後、測定した酸価は11, 2 mg KOH/gであった。最後に、懸滴粒子を除去するため、得られたアルキド樹脂を加圧下で通過した。

得られたアルキド樹脂は以下の性質を示した。

不揮発分	100 %
粘度 (100°C)	620 mPa s
ガードナー色数	5~6

#### 例3-9

例2-9によるアルキド樹脂を水中に乳化させてアルキド樹脂エマルションを調製した。この乳化は、懸滴流動化装置 (micro-fuillidizer) を用いて行った。

外部水槽に接続された、2つのフランジが付いた容器に、例2-9によるアルキド樹脂200, 0 gを挿入した。この容器にてアルキド樹脂を60°Cに加熱した。16, 0 gのHLB値を有する12, 0 gのノルフューノール乳化剤を60°Cにて188, 0 gの水に溶解させた。この水ノ乳化剤溶液を、高速の溶解機を用いて激しく攪拌しながら上記のアルキド樹脂に加えた。このようにして生成したエマルションを、60°C、2000 rpmにて5分間攪拌した。更に粒度を小さくして安定なエマルションを生成するため、これを80°Cに加熱し、温度を80°Cに保持したまま懸滴流動化装置を6分間通過 (12回通過) するようにした。

得られたアルキド樹脂エマルションは以下の性質を示した。

によるポリエステル450, 0 gと、カプリン酸及びカプリル酸の混合物242, 0 g (1, 64モル) と、0, 45 g (0, 006モル) のCa(OH)<sub>2</sub>と、21, 0 gのキシレンを挿入した。温度を1時間で200°Cに上げた。酸価が8, 3 mg KOH/gになるまで200°Cにて反応を継続させた。

得られた生成物は以下の性質を示した。

不揮発分	92 %
粘度 (23°C)	25200 mPa s
ヒドロキシル価	215 mg KOH/g
ヒドロキシル価 (理論値)	208 mg KOH/g

#### 例3-9

三頭の反応フラスコに、チフロン (聚氯乙烯) のライニングが施されたマグネットィックスターラ、空気用の入口、冷却器及び水用トラップ (ディーン-スターク装置)を取り付け、これに、例3-7による生成物100, 0 gと、24, 5 g (0, 34モル) のアクリル酸と、150 mlのトルエンと、100, 0 mgのメチルヒドロキノンと、30, 0 mgのニトロベンゼンと、1, 0 gのメタンスルホン酸とを挿入した。反応混合物を135°Cに加熱し、2時間通過した。次いで、20, 0 g (0, 28モル) のアクリル酸と1, 0 gのメタンスルホン酸を加えて、135°Cにて反応を更に4時間継続させた。次に、反応混合物を直温まで冷却して、5%のNaOH水溶液 (~250 ml) を用いてpH7に中和した。得られた混合物は2相に分離しており、水相中の過剰のアクリル酸をアクリル酸ナトリウムとして除去した。

更に250 mlのトルエンを挿入して、この溶液を蒸留水 (3×150 ml) で洗浄した後、20, 0 gの活性炭と10, 0 gの還流物

剤(セライト)を添加した。この混合物を60℃に加熱し、30分後に加圧下で還流した。最後に、生成物/トルエン混合物に20.0mgのメチルヒドロキノンを加え、その後、生成物に少量の空気流を通して泡立てながら40~50℃、20mmHgにてトルエンを蒸発させた。

得られたポリエステルアクリレートは以下の性質を示した。

不揮発分	9.8%
粘度(23℃)	52000 mPa s
酸価	5.4 mgKOH/g

#### 例4.0

例3.8と同様のものを取り付けた三頭の反応フラスコに、例3.8による生成物200.0gと、100.8g(1.4モル)のアクリル酸と、50.0mlのトルエンと、400.0mgのメチルヒドロキノンと、50.0mgのニトロベンゼンと、3.0gのメタンスルホン酸とを装入した。この反応混合物を130℃に加熱し、5時間還流した。その後、これを直温まで冷却して、5%のNaOH水溶液(約250ml)を用いてpH7に中和した。得られた混合物は2相に分離しており、水相中の過剰のアクリル酸をアクリル酸ナトリウムとして除去した。次いで、溶液を蒸留水(3×400ml)で洗浄した後、50.0gの活性炭と50.0gの過酸化剤(セライト)を添加した。この混合物を60℃に加熱し、30分後に加圧下で還流した。最後に、生成物/トルエン混合物に40.0mgのメチルヒドロキノンを加え。その後、生成物に少量の空気流を通して泡立てながら40~50℃、20mmHgにてトルエンを蒸発させた。

得られたポリエステルアクリレートは以下の性質を示した。

20mmHgにてアセトンの蒸留を行った。

得られたポリエステルエポキシ樹脂は以下の性質を示した。

不揮発分	9.8%
粘度(23℃)	14000~15000 mPa s
エポキシ当量(EEW値)	9.35

EEW値が9.35であるということは、ほぼ3分の1のヒドロキシル基がエポキシ基に変化したことを表している。

#### 例4.2

例3.7と同様のものを取り付けた四頭の反応フラスコに、例2.7によるポリエステル200.0gと、259.8g(0.92モル)のタル油脂肪酸と、0.28gのCa(OH)<sub>2</sub>を装入した。温度を2時間で210℃に上げ、反応を3時間還流させた。その後、測定した酸価は21.2mgKOH/gであった。

得られたアルキド樹脂は以下の性質を示した。

不揮発分	10.0%
粘度(23℃)	20000 mPa s
ガードナー色数	6

#### 例4.3

例3.7による生成物を70.6gと、16.5gのヘキサメトキシメチルメラミン樹脂(不揮発分97.2%)と、9.0gのキシレンと、3.8gのイソブタノールと、0.84gのパラ-トルエンスルホン酸(エタノール中50%)とを混合した。

得られたラッカは以下の性質を示した。

不揮発分	8.0%
粘度(23℃)	1760 mPa s

不揮発分	9.8%
粘度(23℃)	16600 mPa s
酸価	3.8 mgKOH/g

#### 例4.1

ポリエステルエポキシ樹脂を2ステップで生成した。

ステップ1-1: スターラーと冷却器を取り付けた四頭の反応フラスコに、例3.8による生成物200.0gと、200mlのトルエンと、0.2g(0.002モル)の硫酸とを装入した。温度を上げて還流した(約110℃)後、68.8g(0.74モル)の1-クロロ-2,3-エポキシプロパンを30分間で添加した。次に、この反応混合物を6時間還流した後、更に2.0gの硫酸を加えた。次に、溶液を更に8時間還流してから、これを50℃に冷却した。次いで、1.0gの量のBF<sub>3</sub>のエチルエーテル溶液(50%BF<sub>3</sub>)を加えて温度を約110℃に上げた。反応溶液を2時間還流してから、室温まで冷却した。

ガスクロマトグラフィ分析によれば、未反応の1-クロロ-2,3-エポキシプロパンは0.1%未満であり、従って、中間体ポリエスチルハロヒドリンを得たものと推定した。

ステップ2-1: 上記ステップ1の反応混合物を50℃に加熱し、118.3g(0.41モル)のNa<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>を加えた。還流するためには温度を上げ(約90℃)、反応混合物を4時間還流させた。次いで、反応混合物を直温まで冷却し、懸滴粒子を除去するため加圧下で還流した。

トルエンと水を50℃、20mmHgにて蒸発させた。次いで、アセトンを加え、得られた溶液をもう一度加圧下で還流した後、50℃、

このラッカを通過した後、40±5μm(乾燥時)の膜厚でガラスパネルに塗布し、160℃にて10分、20分、及び30分間硬化させた。膜の硬さは、温度23±2℃及び相対湿度50±5%の条件下でケーニッヒ振り子を用いて測定した。

得られた結果は、以下のとおりである。

硬化時間(160℃) 振り子硬さ(ケーニッヒ秒)

1.0	8.7
2.0	8.7
3.0	8.0

#### 例4.4

以下の配合を有する酸硬化ラッカを調製した。

例4.2によるアルキド樹脂	28.22g
ユリア樹脂(不揮発分 7.4%)	15.04g*
メラミン樹脂(不揮発分 9.5%)	2.24g**
エタノール	4.57g
ニトロセルロース(不揮発分 2.6%)	17.57g**
メトキシプロパン	8.81g
ブチルアセテート	13.83g
p-トルエンスルホン酸(エタノール中 2.0%)	5.50g

\*1 ディノミン(Dynomin) U1218:

ノルウェー国、ディノ・シアナミド コー・エス社  
(Dyno Cyanamid K. S.) 製

\*2 ディノミン MB98:

ノルウェー國、ディノ・シアナミド コー・エス社製

\* 3 VF-1 / 2 :

スウェーデン國、ノーベル・ケミ アー・ペー社

(Nobel Kemi AB) 製

得られたラッカは以下の性質を示した。

不揮発分 51.9 %

粘度 (23°C、フォードカップ no. 4) 28 秒

このラッカを、40 ± 5 μm (乾燥時) の膜厚でガラスパネルに塗布し、23°C 及び 60°C にて硬化させた。膜の硬さは、温度 23 ± 2°C 及び相対湿度 50 ± 5% の条件下でケーニッヒ硬度計を用いて測定した。

得られた結果は、以下のとおりである。

硬化時間 (23°C) 振り子硬さ (ケーニッヒ秒)

3.0	1.1
6.0	1.7
12.0	2.4
24.0	3.1

硬化時間 (60°C) 振り子硬さ (ケーニッヒ秒)

5	3.6
10	4.2
15	4.5
20	4.8
25	4.9

ホルに塗布した。

乾燥時間は、乾燥中、指触法を用いて測定した。

結果を表 7 に示す。

## 例 4.7

例 3.9 及び例 4.0 によるポリエステルアクリレートをベースにした、下記の配合を有する紫外線硬化ラッカを調製した。

例 3.9 又は例 4.0 によるポリエステルアクリレート

50.0 g

トリプロピレングリコールジアクリレート 25.0 g

ポリオール TP 30 トリアクリレート 25.0 g<sup>\*\*</sup>光開始剤 4.0 g<sup>\*\*</sup>

\*1 ポリオール TP 30 (エトキシル化トリメチロールプロパン: スウェーデン國、ペルストルプ・ポリオールズ社製) とアクリル酸とから生成した三官能性アクリルモノマー。このモノマーは、公知のアクリル化方法により生成出来る。

\*2 ダロキュア (Darcocur) 1173:

ドイツ連邦共和国、フィルマ・エー・メルック社

(Firma E. Merck) 製

例 3.9 によるポリエステルアクリレートをベースにしたラッカは 48.0 mPa s の粘度を有しており、また、例 4.0 によるポリエステルアクリレートをベースにした対応するラッカの粘度は 33.0 mPa s であった。双方の粘度はともに 23°C にて測定した。

これらのラッカを、30 ± 5 μm (乾燥時) の膜厚でガラスパネルとスチールパネルに塗布し、紫外線硬化させた。

紫外線硬化は、2.0 m/分のベルト速度を有し、80 ワット/cm

## 例 4.5

例 3.1 ～ 例 3.4 による生成物に、以下の乾燥剤を混合した。

ジルコニウム塩 0.25%

コバルト塩 0.03%

この割合は、生成物の不揮発分に対して、そこに含まれる 100% の金属分を基にして算出した。

更に、0.30% の量の皮張り防止剤 (エクスキン 2: オランダ國、セルフォ・ペー・フェー社製) を加えた。

このようにして調製したラッカを、50 ± 5 μm の膜厚でガラスパネルに塗布した。

乾燥時間は、乾燥中、指触法を用いて測定した。

結果を表 7 に示す。

## 例 4.6

例 3.5 及び例 3.6 によるアルキド樹脂エマルションに、以下の水溶性乾燥剤を混合した。

ジルコニウム塩 0.25%

コバルト塩 0.20%

\* セルボシン・ウェブ (Sorbosyn Web):

オランダ國、セルフォ・デルデン・ペー・フェー社

(Servo Delden B. V.) 製

この割合は、生成物の不揮発分に対して、そこに含まれる 100% の金属分を基にして算出した。

更に、0.30% の量の皮張り防止剤 (エクスキン 2: オランダ國、セルフォ・ペー・フェー社製) を加えた。

このようにして調製したラッカを、40 ± 5 μm の膜厚でガラスパ

の中圧石英水銀灯からなる照射源を有する、イギリス國、ウォレンス・ナイト社 (Wallance Knight) 製のラブキュア・ユニット (Labcure Unit) LC 8 を用いて行った。

その結果を表 8 に示す。

## 例 4.8

例 3.9 と同様のものを取り付けた三頭の反応フラスコに、8.7、0 g (0.50 モル) のトリメチロールプロパンと、20.0 g のキシレンと、0.67 g のエステル化触媒 (ファスカット 4100: オランダ國、アトケム社製) を投入した。温度を 180°C に上げ、5.0 3.0 g (1.50 モル) のジメチロールプロピオン酸を 30 分間で加えた。次いで、温度を 190°C に上げて、反応を 7 時間継続させた。その後、測定した酸価は 50.2 mg KOH/g であった。

得られたポリエステルのヒドロキシル価は 55.7 mg KOH/g であり、ヒドロキシル価の理論値 57.2 mg KOH/g にはほぼ一致していた。

## 例 4.9

例 3.9 と同様のものを取り付けた三頭の反応フラスコに、例 4.8 によるポリエステル 50.0 g と、562.8 g (4.20 モル) のジメチロールプロピオン酸と、380.0 g (1.33 モル) のタル油酸防歯と、30.0 g のキシレンと、1.0 g のエステル化触媒 (ファスカット 4100: オランダ國、アトケム社製) を投入した。温度を 210°C に上げ、酸価が 6.3 mg KOH/g になるまで反応を 5 時間継続させた。その後、766.0 g (2.57 モル) のタル油酸防歯を追加して投入し、反応を更に 11 時間継続させた。その後、測定した酸価は 6.1 mg KOH/g であった。最後に、堅固粒子を

除去するため、得られたアルキド樹脂を100°Cの温度で加圧下で蒸留した。

得られたアルキド樹脂は以下の性質を示した。

不揮発分	100 %
粘度 (23°C)	20200 mPa s

### 例5.0

例4.0によるアルキド樹脂を、二重結合の酸化によりエポキシ樹脂に転化させた。このプロセスは、クリベロ (C r i v e l l o ) J. V. 氏により ( Naray an, R. in Chem. Mater., 4 (1992) の 682~699頁に記載された触媒を必要とした。

#### 触媒の調製

4.0. 0 gのイオン交換樹脂 (アンバーライト (A m b e r l i t e) IR-120 プラス (plus) : 米国、ローム・アンド・ハース社 (Rohm & Haas Co.) 製) に、この樹脂が浸漬される程度の量の水酢酸を加えた。この混合物を室温で4~5時間機械的に搅拌した後、8×40 mlのアセトンで洗浄した。室温で24時間乾燥させた後、触媒の使用準備が完了した。

#### エポキシ樹脂の生成

例4.0によるアルキド樹脂20.0 gと、10.0 mlのトルエンと、1.52 gの水酢酸と、2.06 gの上記触媒とを混合し、機械的に搅拌しながら50°Cに加熱した。6.73 gの過酸化水素を滴下して加えた。過酸化物を加えている間は、温度が55°Cを超えないようにした。12時間後、大量のトルエンを加えて、溶液を通過した。その後、更に何部かのトルエンを加えて、溶液を何回かMgSO<sub>4</sub>で

ステップ4: 0.13モルのジメチロールプロピオニ酸と、0.09 gのパラートルエンスルホン酸を、ステップ3の反応生成物15.0 gに加えた。

ステップ5: 0.13モルのジメチロールプロピオニ酸と、0.08 gのパラートルエンスルホン酸を、ステップ4の反応生成物15.0 gに加えた。

ステップ6: 0.13モルのジメチロールプロピオニ酸と、0.09 gのパラートルエンスルホン酸を、ステップ5の反応生成物15.0 gに加えた。

ステップ7: 0.13モルのジメチロールプロピオニ酸と、0.08 gのパラートルエンスルホン酸を、ステップ6の反応生成物15.0 gに加えた。

ステップ8: 0.13モルのジメチロールプロピオニ酸と、0.09 gのパラートルエンスルホン酸を、ステップ7の反応生成物15.0 gに加えた。

このようにして、8番目の反応ステップの後に得られた生成物が、9段階枝状ポリエスチルである。その理論分子量は、178000 g/molであった。

上記ポリエスチルに対するマルクー・ホウインク定数は、米国、ビスコテック社 (V isk o t e k Inc.) 製のR ALL SレーザーR I粘度測定装置<sup>2</sup>を用いて求めた。これは、連続する3つの検出器を有するサイズエクスクルージョンクロマトグラフ (ゲル通過クロマトグラフ) とコンピュータソフトウェアによるデータ処理とからなるシステムである。

生成した樹枝状ポリエスチル6.0 mgを1.0 mlのテトラヒド

乾燥させた。最後に、回転エバボレーターを用いて、不揮発物を蒸発させた。

得られた生成物をNMRにより同定したところ、不飽和結合がエポキシ化された基に転化した率は88%であることが分かった。

### 例5.1

多分枝性ポリエスチルを、所謂多段階のデンドリマとして生成し、マルクー・ホウインク定数を求めた。

アルゴン用の入口、チフロン (聚四氟乙烯) のライニングが施されたマグネットィックスターラ、乾燥器及び水吸引装置への接続部を取り付けた、フランジ付の反応フラスコ中で、8ステップのポリエスチル合成を行った。反応フラスコは、150°Cの一定温度に保った油浴に入れた。8ステップの合成の各ステップは、反応混合物にアルゴン流を通しながら2時間反応させることと減圧下で1時間反応させることから構成されている。

この合成の概略は、以下のとおりであり、反応条件は上記のとおりである。

ステップ1: 0.0056モルのトリメチロールプロパンと、0.05モルのジメチロールプロピオニ酸と、0.34 gのパラートルエンスルホン酸を挿入した。

ステップ2: 0.067モルのジメチロールプロピオニ酸と、0.045 gのパラートルエンスルホン酸を、ステップ1の反応生成物に加えた。

ステップ3: 0.13モルのジメチロールプロピオニ酸と、0.09 gのパラートルエンスルホン酸を、ステップ2の反応混合物に加えた。

ロフランに溶解させ、この溶液100 μlを上記装置に挿入した。

上記ポリエスチルに対するマルクー・ホウインク定数は、 $\alpha = 0.23$ であることがわかった。この値は、球形高分子に対する対応する理論値に従うものである。

\* R ALL S=直角レーザー光散乱 (R ight Angle Laser Light Scattering)  
RI=屈折率 (R efractive Index)

### 例5.2

樹枝状ポリエスチルに基づいたポリウレタン分散体を2ステップで調製し、ラッカ配合で評価した。

ステップ1: 例2.7と同様のものを取り付けた四頭の反応フラスコに、例2.7によるポリエスチル300.0 gを挿入し、130°Cに加熱した。次いで、98.6 gのプロピオニ酸を15分間で加えて反応を2.5時間維持させたところ、酸価が11.9 mgKOH/gとなり、ヒドロキシル価が27.6 mgKOH/gとなった。

ステップ2: テフロン (聚四氟乙烯) のライニングが施されたマグネットィックスターラ、冷却器及びディーン-スターク分離器を取り付けた三頭の反応フラスコに、ステップ1により得られた生成物73.0 gと、23.1 gのイソホロジンジシアネットと、6.0 gのジメチロールプロピオニ酸と、20.0 mgの塩化ベンゾイルと、0.16 gの錠 (II)-オクトエートと、200 mlのアセトンとを挿入した。加熱装置として水浴を用いた。反応混合物を58°Cにて8時間通流し、次いで、0.16 gの錠 (II)-オクトエートを更に加えた。次に、反応を5時間維持させた後、4.0 gのジメチルエタノールアミンと26.0 gの水を加えた。次いで、アセトンを蒸留によ

り反応混合物から除去した。生成物の水相への溶解度を向上させるため、蒸留中、少量のジメチルエタノールアミンを加えた。

得られた生成物は、透明で低粘度のポリウレタン分散体であり、以下の性質を示した。

不揮発分 37.4%

遊離NCO-含有量 0.2%

NCO-転化 92%

上記ポリウレタン分散体を、水溶性メラミン樹脂（サイメル（Cymel）327：ノルウェー國、ディノ・シナミド・コー・エス社製）と混合して、以下の配合を有するラッカを調製した。

ポリウレタン分散体（固体状態） 80重量%

メラミン樹脂（固体状態） 40重量%

調製したラッカを、40±5μm（乾燥時）の膜厚でガラスパネルに塗布し、160°Cにて硬化させた。膜の硬さは、硬化させた後、温度23±2°C及び相対湿度50±5%の条件下でケーニッヒ硬さを用いて求めた。

160°Cにて10分硬化させた後では、180ケーニッヒ秒のケーニッヒ硬さが得られた。

表1

例番号	特 性						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
1	1.6	2/3	2637	3027	2322	1.30	10.0
2	1.5	1/3	1908	2045	1527	1.34	10.7
3	1.6	全部	3366	3513	2811	1.25	1.5
4	1	2/3	1686	2000	1638	1.22	3.9
5	1	全部	2173	2000	1621	1.23	0.73
6	2	2/3	2588	4094	3142	1.30	18.4
7	2	全部	4580	4406	3105	1.42	2.6

- ジトリメチロールプロパンのヒドロキシル基のモル当たりの、挿入したジメチロールプロピオシ酸のモル
- ステップ1で得られた生成物のヒドロキシル基のうち、ステップ2で指肪酸と更に反応したヒドロキシル基
- ステップ2の後に得られたような最終生成物の分子量計算値（g/モルで表示）
- 分子量 M。
- 分子量 M。
- 多分散度 H、Mw/Mn
- 23°Cにおける粘度（Pas）

表2

例番号	8	9	10	11	12	13	14
ベースポリオール	DITMP	BITMP	DITMP	BITMP	TMP	—	—
DMPA(%) /ベースポリオール(%)	8	8	4	12	9	—	—
ステップ2で停止反応させた ステップ1のヒドロキシル基	10/12	10/12	7/8	13/18	10/12	—	—
特性計算値							
酸値 (mgKOH/g)	0	0	0	0	0	4.5	10
ヒドロキシル値 (mgKOH/g)	32	35	22	34	30	32	63
分子量 (g/モル)	3518	3208	2527	5009	3768	1880	4060
トリグリセリドとした時の油灰 (%)	82.3	72.2	80.2	75.2	76.9	82.2	61.8
特性測定値							
酸値 (mgKOH/g)	4.5	2.8	4.7	5.4	7.3	5.0	6.1
ヒドロキシル値 (mgKOH/g)	21	32	26	21	20	42	---
不揮発分(%)	100	100	100	100	100	100	62.5
23°Cにおける粘度 (Pas)	1180	2650	620	2000	1180	1800	2800
硬度 (ケーニッヒ)							
5時間熟成	22	21	18	24	21	粘着性	8
8時間熟成	27	15	24	45	46	11	10
24時間熟成	76	38	69	73	63	24	10
乾燥時間 (ベック-カラー)							
粉末乾燥 (0.01D)	1.0	2.3	3.3	2.0	2.0	3.0	1.5
遊離乾燥 (0.01D)	4.5	13.0	6.6	4.2	4.6	>24	21.5

DITMP=ジトリメチロールプロパン

DMPA=ジメチロールプロピオ酸

TMP=トリメチロールプロパン

表3

例番号	20	21	特 性	
			23°Cにおける粘度 (Pas)	不揮発分 (%)
	33	210		
分子量計算値 (g/モル)	3490	3830		
分子量分析値 Mw (g/モル)	4000	4800		
分子量分析値 Mn (g/モル)	6400	18100		
多分散度 H、Mw/Mn	1.62	3.78		

表4

80°Cにおける硬化時間	擦り子硬さ (ケーニッヒ)	
	例 2.2	例 2.3
2.0分	1.4	1.19
3.0分	5.8	1.44
4.0分	7.5	1.80
5.0分	8.8	1.61
6.0分	9.8	1.67

表5

紫外線ランプ 通過回数	振り子硬さ(ケーニッヒ)	
	例24による生成物	例24による生成物と TPGDAとの 50:50混合物
1回通過	122	接着*
2回通過	153	---
3回通過	161	126
4回通過	165	133
5回通過	165	133
6回通過	---	139
7回通過	---	136
10回通過	170	---

TPGDA = トリプロピレンジコールジアクリレート

\* 脱素の禁止作用

表6

紫外線ランプ 通過回数	例39による アクリレート	例40による アクリレート
	振り子硬さ(ケーニッヒ)	
1回通過	66	67
2回通過	77	80
4回通過	90	88
8回通過	106	111
16回通過	134	118
始年硬度		
B-HB		B-HB
エリクセン可燃性(mm)		
3.1		3.4

表7

番号	31	32	33	34	35	36
ベースポリオール DMPA(E)/ベースポリオール(ジ)	PP 50 12	PP 50 28	PP 50 252	PP 50 80	PP 50 124	PP 50 60
ステップ2で停止応させた ステップ1のヒドロキシル基	14/16	28/32	239/256	58/64	238/256	58/64
特性化実験						
酸価(mgKOH/g)	0	0	0	0	0	0
ヒドロキシル価(mgKOH/g)	16	15.9	15.8	15.8	15.8	15.8
分子量(g/mol)	5600	11300	91000	22700	91000	22700
トリグリセリドとした時の油長(%)	82.3	72.2	80.2	75.2	76.9	82.2
特徴実験						
酸価(mgKOH/g)	8.2	9.4	9.5	11.2	9.5	11.2
不溶物分(%)	100	100	100	100	50*	50*
2.3°Cにおける粘度(mPas)	1800	1600	43500	—	—	—
物理 運動粘度(秒)	5.6	3	2	2.3	8.7	7.8

PP 50=ポリオール PP 50

(エトキシル化ベンタエリトリトール:スウェーデン國、ペルストルブ・ポリオールズ社製)

\* アルキド樹脂エマルション

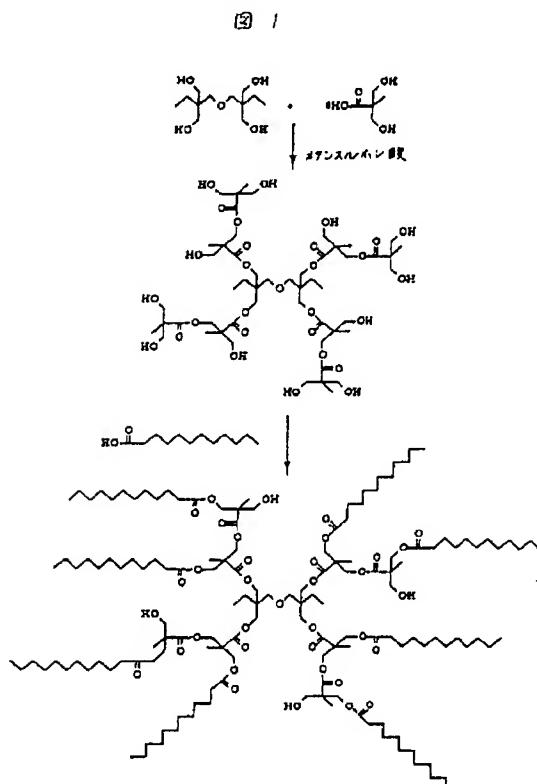
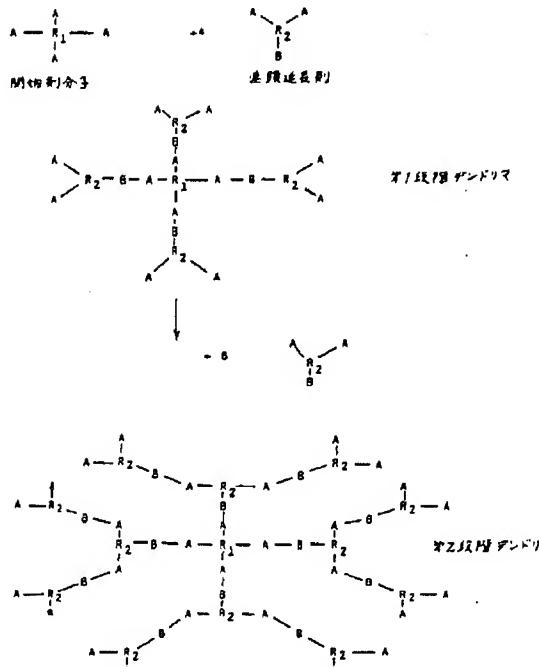


图 2



国际申请案号: International application No. PCT/SE 93/00148	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	
IPC5: C08G 63/08 C08G 53/20 IPC6: C08G 63/08 (Chemical or physical treatment (IPC5) or in both chemical classification and IPC6)	
B. FIELDS SEARCHED	
Additional information (classifications followed by classification symbols)	
IPC5: C08G Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched SE, DK, FI, NO classes as above Information data base consulted during the International search (name of data base and, where applicable, search terms used)	
C. WPI DOCDB	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category	Classification of document with indication, where appropriate, of the relevant passage Relevant to claim No.
P, A	US, A, 5136014 (FIGOLY), 4 August 1992 (04.08.92) — 1-22
A	US, A, 5041516 (FRECHET ET AL), 20 August 1991 (20.08.91) — 1-22
A	Dialog Information Services, File 361, World Patent Index, Dialog accession no. 00825200, WPI accession no. 92-0059/07, 1992, DODGE PATENT LTD., description of art: poly(methacrylate) polymer or printing ink - comprises esterifying dibasic acid and its anhydride, polyvalent alcohol, fatty acid and (methacrylic acid; METHACRYLIC <sup>®</sup> , JP 3296514, A, 931227, 9207 (Basic)) — 1-22
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of the C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.	
1. Some or all of the documents listed in the continuation of the C. are considered relevant to the present invention. 2. The document referred to in point 1 of art which is considered relevant to the present invention. 3. The document referred to in point 1 of art which is not considered relevant to the present invention. 4. The document referred to in point 1 of art which is not considered relevant to the present invention but which may be considered relevant to another document referred to in point 1 of art. 5. The document referred to in point 1 of art which is not considered relevant to the present invention but which may be considered relevant to another document referred to in point 1 of art. 6. The document referred to in point 1 of art which is not considered relevant to the present invention but which may be considered relevant to another document referred to in point 1 of art. 7. The document referred to in point 1 of art which is not considered relevant to the present invention but which may be considered relevant to another document referred to in point 1 of art.	
1. The document published after the International filing date or earlier than the International filing date but before the priority date, which is relevant to the present invention. 2. The document published after the International filing date or earlier than the priority date, which is not relevant to the present invention. 3. The document published after the International filing date or earlier than the priority date, which is not relevant to the present invention but which may be considered relevant to another document referred to in point 1 of art. 4. The document published after the International filing date or earlier than the priority date, which is not relevant to the present invention but which may be considered relevant to another document referred to in point 1 of art. 5. The document published after the International filing date or earlier than the priority date, which is not relevant to the present invention but which may be considered relevant to another document referred to in point 1 of art. 6. The document published after the International filing date or earlier than the priority date, which is not relevant to the present invention but which may be considered relevant to another document referred to in point 1 of art.	
Date of the actual completion of the International search      Date of mailing of the International search report 7. June 1993      10.06.1993	
Name and mailing address of the DAI/ Swedish Patent Office Box 5058, S-103 42 STOCKHOLM Facsimile No. +46 8 564 02 86      Authorized officer Softia Niklasponiou Telephone No. +46 8 792 15 00	

国际申请案号: International application No. PCT/SE 93/00148			
30/04/93			
Patent documents cited in search report	Publication date	Patent family members(s)	Publication date
US-A- 5136014	04/08/92	US-A- 5136014	02/08/93
US-A- 5041516	20/08/91	NONE	

Form PCT/ISA/210 (Seite 2 von 2 Seiten) (MAY 1992)

## フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
 DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M  
 C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG  
 , CI, CM, GA, GN, ML, MR, SN, TD,  
 TG), AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH,  
 CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, K  
 P, KR, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO  
 , NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK,  
 UA, US

(72) 発明者 ヨハンソン, マーツ  
 スエーデン国 エスー112 38 ストツク  
 ホルム エステー・イエーランスガーラン  
 70  
 (72) 発明者 セレンセン, チエント  
 スエーデン国 エスー284 35 ベルスト  
 ルブ リヨンベーゲン 4